

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2003 (03.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/000760 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 292/00 (72) Erfinder; und
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06545 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): XUE, Zhijian
(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Juni 2002 (14.06.2002) [CN/DE]; Prinzregentenstr. 32, 67063 Ludwigshafen
(DE). WIESE, Harm [DE/DE]; Langgewann 1, 69121
Heidelberg (DE).
(25) Einreichungssprache: Deutsch (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
(30) Angaben zur Priorität: 101 29 537.5 21. Juni 2001 (21.06.2001) DE AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE). CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN AQUEOUS DISPERSION OF PARTICLES COMPOSED OF A POLYMER AND A FINE-PARTICLE INORGANIC SOLID

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER WÄSSRIGEN DISPERSION VON AUS POLYMERISAT UND FEINTEILIGEM ANORGANISCHEM FESTSTOFF AUFGEBAUTEN PARTIKELN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing an aqueous dispersion of particles (composite particles) composed of a polymer and a fine-particle inorganic solid. According to said method, at least one ethylenically unsaturated monomer is dispersed in an aqueous medium and is polymerized using at least one radical polymerization initiator in the presence of at least one dispersed, fine-particle inorganic solid and at least one anionic, cationic, non-ionic dispersant, in accordance with the radical aqueous emulsion polymerization method. In said method, a) a stable aqueous dispersion of the inorganic solid(s) is used, said dispersion being characterized in that it has an initial concentration of ≥ 1 wt. %, (in relation to the aqueous dispersion of the inorganic solid(s)) and that one hour after production it still retains a dispersion of 90 wt. % of the original dispersed solid, the solid particles of said stable aqueous dispersion having a diameter ≤ 100 nm, b) the dispersed solid particles of the inorganic solid(s) exhibit an electrophoretic mobility that is not equal to zero in a standard aqueous potassium chloride solution, at a pH value that corresponds to the pH value of the aqueous reaction medium prior to the addition of the dispersant, c) at least one anionic, cationic, non-ionic dispersant is added to the aqueous solid particle dispersion prior to the addition of the ethylenically unsaturated monomers, d) between 0.01 and 30 wt. % of the total quantity of the monomer(s) is then added to the aqueous solid particle dispersion and is polymerized up to a conversion rate of at least 90 %, e) the residue of the monomer(s) is subsequently added under polymerization conditions, according to use.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion von aus Polymerisat und feinteiligem anorganischem Feststoff aufgebauten Partikeln (Kompositpartikel), bei dem wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer in wässrigem Medium dispers verteilt und mittels wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators im Beisein wenigstens eines dispers verteilten, feinteiligen anorganischen Feststoffes und wenigstens eines anionischen, kationischen und nichtionischen Dispergiermittels nach der Methode der radikalisch wässrigen Emulsionspolymerisation polymerisiert wird, wobei a) eine stabile wässrige Dispersion des wenigstens einen anorganischen Feststoffs eingesetzt wird, welche dadurch charakterisiert ist, dass sie bei einer Anfangsfeststoffkonzentration von ≥ 1 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Dispersion des wenigstens einen anorganischen Feststoffs, noch eine Stunde nach ihrer Herstellung mehr als 90 Gew.-% des ursprünglich dispergierten Feststoffs in dispergierter Form enthält und deren dispergierte Feststoffteilchen einen Durchmesser ≤ 100 nm aufweisen, b) die dispergierten Feststoffteilchen des wenigstens einen anorganischen Feststoffs in einer wässrigen Standard-Kaliumchlorid-Lösung bei einem pH-Wert, der dem pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums vor Beginn der Zugabe der Dispergiermittel entspricht, eine von Null verschiedenelektrophoretische Mobilität zeigen, c) die wässrige Feststoffteilchendispersion vor Beginn der Zugabe des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren mit wenigstens einem anionischen, kationischen und nichtionischen Dispergiermittel versetzt wird, d) danach 0,01 bis 30 Gew.-% der Gesamtmenge des wenigstens einen Monomeren der wässrigen Feststoffteilchendispersion zugesetzt und bis zu einem Umsatz von wenigstens 90% polymerisiert wird und e) danach anschliessend die Restmenge des wenigstens einen Monomeren unter Polymerisationsbedingungen nach Massgabe des Verbrauchs zugegeben wird.

WO 03/000760 A1



SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion von aus Polymerisat und feinteiligem anorganischem Feststoff aufgebauten Partikeln

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion von aus Polymerisat und feinteiligem 10 anorganischem Feststoff aufgebauten Partikeln (Kompositpartikel), bei dem ein Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in wässrigem Medium dispers verteilt und mittels wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators im Beisein wenigstens eines dispers verteilten, feinteiligen anorganischen Feststoffes 15 und wenigstens eines anionischen, kationischen und nichtionischen Dispergiermittels nach der Methode der radikalisch wässrigen Emulsionspolymerisation polymerisiert wird. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der wässrigen Kompositpartikeldispersion sowie der daraus zugänglichen Kompositpartikelpul- 20 ver.

Wässrige Dispersionen von Kompositpartikeln sind allgemein bekannt. Es handelt sich um fluide Systeme, die als disperse Phase in wässrigem Dispergiermedium aus mehreren ineinander 25 verschlungenen Polymerisatketten bestehenden Polymerisatknäuel, die sogenannte Polymermatrix, und feinteiligem anorganischem Feststoff aufgebaute Partikel in disperser Verteilung befindlich enthalten. Der Durchmesser der Kompositpartikel liegt häufig im Bereich von 30 nm bis 5000 nm.

30

Ebenso wie Polymerisatlösungen beim Verdampfen des Lösungsmittels und wässrige Polymerisatdispersionen beim Verdampfen des wässrigen Dispergiermediums, weisen wässrige Dispersionen von Kompositpartikeln das Potential zur Ausbildung von modifizierten, feinteiligen anorganischen Feststoff enthaltenden Polymerisatfilmen auf, weshalb sie insbesondere als modifizierte Bindemittel, z.B. für Anstrichfarben oder für Massen zum Beschichten von Leder, Papier oder Kunststofffolien von Interesse sind. Die aus wässrigen Dispersionen von Kompositpartikeln prinzipiell zugänglichen Kompositpartikelpulver sind darüber hinaus auch als Additive für Kunststoffe, Komponenten für Tonerformulierungen oder Zusatzstoffe in elektrophotographischen Anwendungen von Interesse.

Bei der Herstellung wässriger Dispersionen von Kompositpartikeln 45 ist von folgendem Stand der Technik auszugehen.

Ein Verfahren zur Herstellung von mit Polymeren umhüllten anorganischen Partikeln mittels wässriger Emulsionspolymerisation wird in der US-A 3,544,500 offenbart. Bei diesem Verfahren werden die anorganischen Partikel vor der eigentlichen wässrigen Emulsions-
5 polymerisation mit wasserunlöslichen Polymeren beschichtet. Die Dispergierung der so in einem aufwendigen Prozeß behandelten an-organischen Partikel in wässrigem Medium erfolgt mittels spezieller Stabilisatoren.

10 Die EP-A 104 498 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polymerumhüllten Feststoffen. Kennzeichnend für das Verfahren ist, dass feinteilige Feststoffe, welche eine minimale Ober-flächenladung aufweisen, mittels eines nichtionischen Schutz-kolloids in wässrigem Polymersiationsmedium dispergiert und die
15 zugesetzten ethylenisch ungesättigten Monomere mittels nicht-ionischer Polymerisationsinitiatoren polymerisiert werden.

Die US-A 4,421,660 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen, deren dispers vorliegenden Partikel anor-
20 ganische Teilchen, welche vollständig von einer Polymerschale um-geben sind, aufweisen. Die Herstellung der wässrigen Dispersionen erfolgt durch radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymeri-sation hydrophober ethylenisch ungesättigter Monomerer in Anwesenheit dispers verteilter anorganischer Teilchen.

25 Ein Verfahren zur Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Anwesenheit von ladungsfreien anorganischen Fest-stoffpartikeln, welche mit nichtionischen Dispergiermitteln im wässrigen Reaktionsmedium stabilisiert sind, wird in der US-A
30 4,608,401 offenbart.

Die radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation von Styrol in Anwesenheit von modifizierten Siliziumdioxidteilchen wird von Furusawa et al. im Journal of Colloid and Interface
35 Science 1986, 109, Seiten 69 bis 76 beschrieben. Die Modifikation der kugelförmigen Siliziumdioxidteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 190 nm erfolgt mittels Hydroxypropyl-cellulose.

40 Hergeth et al. (siehe Polymer, 1989, 30, Seiten 254 bis 258) be-schreiben die radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymeri-sation von Methylmethacrylat bzw. Vinylacetat in Anwesenheit von aggregiertem feinteiligem Quarzpulver. Die Teilchengrößen des eingesetzten aggregierten Quarzpulvers liegen zwischen 1 μm und
45 35 μm .

Die GB-A 2 227 739 betrifft ein spezielles Emulsionspolymerisationsverfahren, bei dem ethylenisch ungesättigte Monomere in Anwesenheit dispergierter anorganischer Pulver, welche kationische Ladungen aufweisen, unter Anwendung von Ultraschallwellen polymerisiert werden. Die kationische Ladungen der dispergierten Feststoffteilchen werden durch Behandlung der Teilchen mit kationischen Agenzien erzeugt, wobei Aluminiumsalze bevorzugt sind. Die Schrift enthält jedoch keine Angaben bezüglich Teilchengrößen und Stabilität der wässrigen Feststoffdispersionen.

In der EP-A 505 230 wird die radikalisch wässrige Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Anwesenheit von oberflächenmodifizierten Siliziumdioxidpartikeln offenbart. Deren Funktionalisierung erfolgt mittels spezieller silanolgruppenhaltiger Acrylsäureester.

Die US-A 4,981,882 betrifft die Herstellung von Kompositpartikeln mittels eines speziellen Emulsionspolymerisationsverfahrens. Verfahrenswesentlich sind feinteilige anorganische Teilchen, welche mittels basischer Dispergiermittel im wässrigen Medium dispergiert sind, das Behandeln dieser anorganischen Partikel mit ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und das Zugeben wenigstens einer amphiphilen Komponente zur Stabilisierung der Feststoffdispersion während der Emulsionspolymerisation. Die feinteiligen anorganischen Partikel weisen bevorzugt eine Teilchengröße zwischen 100 und 700 nm auf.

Haga et al. (siehe Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1991, 30 189, Seiten 23 bis 34) beschreiben den Einfluß von Art und Konzentration der Monomeren, Art und Konzentration des Polymerisationsinitiators sowie den Einfluß des pH-Wertes auf die Polymerenbildung an in wässrigem Medium dispergierten Titandioxidteilchen. Hohe Ausbeuten bei der Verkapselung der Titandioxidteilchen werden erhalten, wenn die Polymerketten und die Titandioxidteilchen entgegengesetzte Ladungen aufweisen. Die Publikation enthält jedoch keine Angaben bezüglich der Teilchengröße und der Stabilität der Titandioxiddispersionen.

Long et al. beschreiben in Tianjin Daxue Xuebao 1991, 4, Seiten 10 bis 15 die dispergiermittelfreie Polymerisation von Methylmethacrylat in Anwesenheit von feinteiligen Siliziumdioxid- bzw. Aluminiumoxidteilchen. Gute Ausbeuten bei der Verkapselung der anorganischen Teilchen werden erhalten, wenn die Endgruppen der Polymerketten und die anorganischen Teilchen entgegengesetzte Ladungen aufweisen.

Die EP-A 572 128 betrifft ein Herstellverfahren von Kompositpartikeln, bei dem die anorganischen Teilchen in wässrigem Medium bei einem bestimmten pH-Wert mit einer organischen Polysäure oder deren Salz behandelt werden und die daran anschließend durchgeführte radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren bei einem pH-Wert < 9 erfolgt.

Bourgeat-Lami et al. (siehe Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1996, 242, Seiten 105 bis 122) beschreiben die durch radikalisch wässrige Emulsionspolymerisation von Ethylacrylat in Gegenwart funktionalisierter und nicht funktionalisierter Siliziumdioxidteilchen zugänglichen Reaktionsprodukte. In den Polymerisationsexperimenten wurden generell anionisch geladene Siliziumdioxidteilchen, das nichtionische Nonylphenolethoxylat NP30 und das anionische Natriumdodecylsulfat (SDS) als Emulgatoren und Kaliumperoxodisulfat als radikalischer Polymerisationsinitiator verwendet. Die Autoren beschreiben die angefallenen Reaktionsprodukte als Aggregate, die mehr als ein Siliziumdioxidteilchen enthalten oder als Polymercluster, die sich auf der Siliziumdioxidoberfläche bilden.

Paulke et al. (siehe Synthesis Studies of Paramagnetic Polystyrene Latex Particles in Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, Seiten 69 bis 76, Plenum Press, New York, 1997) beschreiben drei prinzipielle Syntheserouten zur Herstellung von wässrigen eisenoxidhaltigen Polymerdispersionen. Aufgrund unzureichender Stabilität der wässrigen Feststoffdispersion ist für alle Syntheserouten die Verwendung von frisch gefälltem Eisen-(II/III)-oxid-Hydrat unabdingbare Voraussetzung. In Anwesenheit dieses frisch gefällten Eisen(II/III)-oxid-Hydrats erfolgt in der ersten Syntheseroute die radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation von Styrol mit SDS als Emulgator und Kaliumperoxodisulfat als Polymerisationsinitiator. In der von den Autoren favorisierten zweiten Syntheseroute wird Styrol und Methacrylsäure in Anwesenheit des frisch gefällten Eisen(II/III)-oxid-Hydrats, des Emulgators N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid (CTAB) und spezieller oberflächenaktiver Polymerisationsinitiatoren (PEGA 600) in methanolisch/wässrigem Medium polymerisiert. In der dritten Syntheseroute werden Ethanol und Methoxyethanol als Polymerisationsmedium, Hydroxypropylcellulose als Emulgator, Benzoylperoxid als Polymerisationsinitiator und eine spezielle Eisen-(II/III)-oxid/Styrol-Mischung zur Herstellung von eisenoxidhaltigen Polymerdispersionen verwendet.

Armes et al. (siehe Advanced Materials 1999, 11, Nr. 5, Seiten 408 bis 410) beschreiben die Herstellung von Siliziumdioxid-Kompositpartikeln, welche in einer emulgatorfreien, radikalisch initiierten wässrigen Emulsionspolymerisation bei einem pH-Wert von 5 10 mit speziellen olefinisch ungesättigten Monomeren in Anwesenheit von dispergierten Siliziumdioxidteilchen zugänglich sind. Als Voraussetzung zur Ausbildung von siliziumdioxidhaltenden Polymerisatpartikeln wird eine starke Säure/Base-Wechselwirkung zwischen dem gebildeten Polymeren und den verwendeten sauren Siliziumdioxidteilchen postuliert. Siliziumdioxidhaltende Polymerisatpartikel wurden mit Poly-4-vinylpyridin und Copolymeren von Styrol bzw. Methylmethacrylat mit 4-Vinylpyridin erhalten. Als geringst möglicher Gehalt von 4-Vinylpyridin in Methylmethacrylat- bzw. Styrol-Monomerenmischungen, welche zur 10 Ausbildung von siliziumdioxidhaltenden Kompositpartikeln befähigt sind, wurden 4 bis 10 mol-% genannt.

In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 19942777.1 wird ein Verfahren zur Herstellung 20 von wässrigen Kompositpartikeldispersionen beschrieben, bei dem die dispergierten anorganischen Feststoffteilchen und die bei der radikalisch initiierten wässrigen Emulsionspolymerisation eingesetzten radikalerzeugenden und/oder dispergierend wirkenden Komponenten entgegengesetzte Ladungen aufweisen.

25 In der ebenfalls nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10000281.1 wird vom selben Anmelder ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Kompositpartikel-dispersionen beschrieben, bei dem die dispergierten anorganischen Feststoffteilchen eine von Null verschiedenelektrophoretische Mobilität aufweisen und bei dem bei der wässrigen Emulsionspolymerisation spezielle Comonomere eingesetzt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, angesichts des vorstehenden Standes der Technik ein weiteres Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion von Kompositpartikeln nach der Methode der radikalisch initiierten wässrigen Emulsionspolymerisation in Anwesenheit eines feinteiligen anorganischen Feststoffes zur Verfügung zu stellen, welches breit anwendbar ist und Kompositpartikel mit einem ausgewogenen Profil guter Anwendungseigenschaften liefert.

Demgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion von aus Polymerisat und feinteiligem anorganischem Feststoff aufgebauten Partikeln (Kompositpartikel) gefunden, bei dem wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer in wässrigem Medium dispers verteilt und mittels wenigstens eines radikalischen

Polymerisationsinitiators im Beisein wenigstens eines dispers verteilten, feinteiligen anorganischen Feststoffes und wenigstens eines anionischen, kationischen und nichtionischen Dispergiermittels nach der Methode der radikalisch wässrigen Emulsionspolymerisation polymerisiert wird, wobei

- a) eine stabile wässrige Dispersion des wenigstens einen anorganischen Feststoffs eingesetzt wird, welche dadurch charakterisiert ist, dass sie bei einer Anfangsfeststoffkonzentration von ≥ 1 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Dispersion des wenigstens einen anorganischen Feststoffs, noch eine Stunde nach ihrer Herstellung mehr als 90 Gew.-% des ursprünglich dispergierten Feststoffs in dispergierter Form enthält und deren dispergierte Feststoffteilchen einen Durchmesser ≤ 100 nm aufweisen,
- b) die dispergierten Feststoffteilchen des wenigstens einen anorganischen Feststoffs in einer wässrigen Standardkaliumchlorid-Lösung bei einem pH-Wert, der dem pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums vor Beginn der Zugabe der Dispergiermittel entspricht, eine von Null verschiedene elektrophoretische Mobilität zeigen,
- c) die wässrige Feststoffteilchendispersion vor Beginn der Zugabe des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren mit wenigstens einem anionischen, kationischen und nichtionischen Dispergiermittel versetzt wird,
- d) danach 0,01 bis 30 Gew.-% der Gesamtmenge des wenigstens einen Monomeren der wässrigen Feststoffteilchendispersion zugesetzt und bis zu einem Umsatz von wenigstens 90 % polymerisiert wird

und

- e) daran anschließend die Restmenge des wenigstens einen Monomeren unter Polymerisationsbedingungen nach Maßgabe des Verbrauchs zugegeben wird.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind alle diejenigen feinteiligen anorganischen Feststoffe geeignet, welche stabile wässrige Dispersionen ausbilden, die bei einer Anfangsfeststoffkonzentration von ≥ 1 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Dispersion des wenigstens einen anorganischen Feststoffs, noch eine Stunde nach ihrer Herstellung ohne Rühren oder Schütteln mehr als 90 Gew.-% des ursprünglich dispergierten Feststoffs in dispergierter Form enthalten und deren dispergierten Feststoffteilchen

einen Durchmesser ≤ 100 nm aufweisen und darüber hinaus bei einem pH-Wert, der dem pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums vor Beginn der Zugabe der Dispergiermittel entspricht, eine von Null verschiedene elektrophoretische Mobilität zeigen.

5

Die quantitative Bestimmung der Anfangsfeststoffkonzentration und der Feststoffkonzentration nach einer Stunde sowie die Ermittlung der Teilchendurchmesser erfolgt über die Methode der Analytischen Ultrazentrifuge (vgl. hierzu S.E. Harding et al., Analytical Ul-
10 tracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, Chapter 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiple-
xer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gra-
dient Techniques, W. Mächtle, Seiten 147 bis 175). Die bei den
15 Teilchendurchmesser angegebenen Werte entsprechen den sogenannten d_{50} -Werten.

Als erfindungsgemäß einsetzbare feinteilige anorganische Feststoffe sind Metalle, Metallverbindungen, wie Metalloxide und Metallsalze aber auch Halbmetall- und Nichtmetallverbindungen geeignet. Als feinteilige Metallpulver können Edelmetallkolloide, wie beispielsweise Palladium, Silber, Ruthenium, Platin, Gold und Rhodium sowie diese enthaltende Legierungen eingesetzt werden. Als feinteilige Metalloxide beispielhaft genannt seien Titan-
25 dioxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Hombitec®-Marken der Fa. Sachtleben Chemie GmbH), Zirkonium-(IV)-oxid, Zinn-(II)-oxid, Zinn-(IV)-oxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Nyacol® SN-Marken der Fa. Akzo-Nobel), Aluminiumoxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Nyacol® AL-Marken der
30 Fa. Akzo-Nobel), Bariumoxid, Magnesiumoxid, verschiedene Eisenoxide, wie Eisen-(II)-oxid (Wuestit), Eisen-(III)-oxid (Hämatit) und Eisen-(II/III)-oxid (Magnetit), Chrom-(III)-oxid, Antimon-(III)-oxid, Wismut-(III)-oxid, Zinkoxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Sachtotec®-Marken der Fa. Sachtleben Che-
35 mie GmbH), Nickel-(II)-oxid, Nickel-(III)-oxid, Cobalt-(II)-oxid, Cobalt-(III)-oxid, Kupfer-(II)-oxid, Yttrium-(III)-oxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Nyacol® YT-TRIA-Marken der Fa. Akzo-Nobel), Cer-(IV)-oxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Nyacol® CEO2-Marken der Fa. Akzo-Nobel)
40 amorph und/oder in ihren unterschiedlichen Kristallmodifikationen sowie deren Hydroxyoxide, wie beispielsweise Hydroxytitan-(IV)-oxid, Hydroxyzirkonium-(IV)-oxid, Hydroxyaluminiumoxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Disperal®-Marken der Fa. Condea-Chemie GmbH) und Hydroxyeisen-(III)-oxid amorph und/
45 oder in ihren unterschiedlichen Kristallmodifikationen. Folgende amorphen und/oder in ihren unterschiedlichen Kristallstrukturen vorliegenden Metallsalze sind im erfindungsgemäßen Verfahren

prinzipiell einsetzbar: Sulfide, wie Eisen-(II)-sulfid, Eisen-(III)-sulfid, Eisen-(II)-disulfid (Pyrit), Zinn-(II)-sulfid, Zinn-(IV)-sulfid, Quecksilber-(II)-sulfid, Cadmium-(II)-sulfid, Zinksulfid, Kupfer-(II)-sulfid, Silbersulfid, Nickel-(II)-sulfid,

5 Cobalt-(II)-sulfid, Cobalt-(III)-sulfid, Mangan-(II)-sulfid, Chrom-(III)-sulfid, Titan-(II)-sulfid, Titan-(III)-sulfid, Titan-(IV)-sulfid, Zirkon-(IV)-sulfid, Antimon-(III)-sulfid, Wismut-(III)-sulfid, Hydroxide, wie Zinn-(II)-hydroxid, Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid,

10 Zinkhydroxid, Eisen-(II)-hydroxid, Eisen-(III)-hydroxid, Sulfate, wie Calciumsulfat, Strontiumsulfat, Bariumsulfat, Blei-(IV)-sulfat, Carbonate, wie Lithiumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat, Zirkonium-(IV)-carbonat, Eisen-(II)-carbonat, Eisen-(III)-carbonat, Orthophosphate, wie

15 Lithiumorthophosphat, Calciumorthophosphat, Zinkorthophosphat, Magnesiumorthophosphat, Aluminiumorthophosphat, Zinn-(III)-orthophosphat, Eisen-(II)-orthophosphat, Eisen-(III)-orthophosphat, Metaphosphate, wie Lithiummetaphosphat, Calciummetaphosphat, Aluminiummetaphosphat, Pyrophosphate, wie Magnesiumpyrophosphat,

20 Calciumpyrophosphat, Zinkpyrophosphat, Eisen-(III)-pyrophosphat, Zinn-(II)-pyrophosphat, Ammoniumphosphate, wie Magnesiumammoniumphosphat, Zinkammoniumphosphat, Hydroxylapatit $[Ca_5\{(PO_4)_3OH\}]$, Orthosilikate, wie Lithiumorthosilikat, Calcium-/Magnesiumorthosilikat, Aluminiumorthosilikat, Eisen-(II)-orthosilikat, Eisen-(III)-orthosilikat, Magnesiumorthosilikat, Zinkorthosilikat, Zirkonium-(III)-orthosilikat, Zirkonium-(IV)-orthosilikat, Metasilikate, wie Lithiummetasilikat, Calcium-/Magnesiummetasilikat, Calciummetasilikat, Magnesiummetasilikat, Zinkmetasilikat, Schichtsilikate, wie Natriumaluminumsilikat und Natriummagnesiumsilikat insbesondere in spontan delaminierender Form, wie beispielsweise Optigel® SH (Marke der Südchemie AG), Saponit® SKS-20 und Hektorit® SKS 21 (Marken der Hoechst AG) sowie Laponite® RD und Laponite® GS (Marken der Laporte Industries Ltd.), Aluminate, wie Lithiumaluminat, Calciumaluminat, Zinkaluminat,

35 Borate, wie Magnesiummetaborat, Magnesiumorthoborat, Oxalate, wie Calciumoxalat, Zirkonium-(IV)-oxalat, Magnesiumoxalat, Zinkoxalat, Aluminiumoxalat, Tartrate, wie Calciumtartrat, Acetylacetone, wie Aluminiumacetylacetone, Eisen-(III)-acetylacetone, Salicylate, wie Aluminiumsalicylate, Citrate, wie Calciumcitrat, Eisen-(II)-citrat, Zinkcitrat, Palmitate, wie Aluminiumpalmitat, Calciumpalmitat, Magnesiumpalmitat, Stearate, wie Aluminiumstearate, Calciumstearate, Magnesiumstearate, Zinkstearate, Laurate, wie Calciumlaurate, Linoleate, wie Calciumlinoleate, Oleate, wie Calciumoleate, Eisen-(II)-oleate oder Zinkoleate.

Als wesentliche erfindungsgemäß einsetzbare Halbmetallverbindungen sei amorphes und/oder in unterschiedlichen Kristallstrukturen vorliegendes Siliziumdioxid genannt. Erfindungsgemäß geeignetes Siliziumdioxid ist kommerziell verfügbar und kann beispielsweise 5 als Aerosil® (Marke der Fa. Degussa AG), Levasil® (Marke der Fa. Bayer AG), Ludox® (Marke der Fa. DuPont), Nyacol® und Bindzil® (Marken der Fa. Akzo-Nobel) und Snowtex® (Marke der Fa. Nissan Chemical Industries, Ltd.) bezogen werden. Erfindungsgemäß geeignete Nichtmetallverbindungen sind beispielsweise kolloidal 10 vorliegender Graphit oder Diamant.

Als feinteilige anorganische Feststoffe sind solche besonders geeignet, deren Löslichkeit in Wasser bei 20 °C und 1 bar (absolut) 15 ≤ 1 g/l, bevorzugt ≤ 0,1 g/l und insbesondere ≤ 0,01 g/l ist. Besonders bevorzugt sind Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Zinn-(IV)-oxid, Yttrium-(III)-oxid, Cer-(IV)-oxid, Hydroxyaluminiumoxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumorthophosphat, Magnesiumorthophosphat, Calciummetaphosphat, Magnesiummetaphosphat, Calciumpyrophosphat, 20 Magnesiumpyrophosphat, Eisen-(II)-oxid, Eisen-(III)-oxid, Eisen-(II/III)-oxid, Titandioxid, Hydroxylapatit, Zinkoxid und Zinksulfid. Insbesondere bevorzugt sind Siliziumdioxid-Sole, welche eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen aufweisen.

25 Vorteilhaft können auch die kommerziell verfügbaren Verbindungen der Aerosil®, Levasil®, Ludox®, Nyacol® und Bindzil®-Marken (Siliziumdioxid), Disperal®-Marken (Hydroxyaluminiumoxid), Nyacol® AL-Marken (Aluminiumoxid), Hombitec®-Marken (Titandioxid), 30 Nyacol® SN-Marken (Zinn-(IV)-oxid), Nyacol® YTTRIA-Marken (Yttrium-(III)-oxid), Nyacol® CEO2-Marken (Cer-(IV)-oxid) und Sachtotec®-Marken (Zinkoxid) im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

35 Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren feinteiligen anorganischen Feststoffe sind so beschaffen, dass die im wässrigen Reaktionsmedium dispergierten Feststoffteilchen einen Teilchendurchmesser von ≤ 100 nm aufweisen. Erfolgreich werden solche feinteiligen anorganischen Feststoffe eingesetzt, deren dispergierte Teilchen einen Teilchendurchmesser > 0 nm aber ≤ 90 nm, ≤ 80 nm, ≤ 70 nm, ≤ 60 nm, ≤ 50 nm, ≤ 40 nm, ≤ 30 nm, ≤ 20 nm oder ≤ 10 nm und alle Werte dazwischen aufweisen. Von Vorteil werden feinteilige anorganische Feststoffe eingesetzt, welche einen Teilchendurchmesser ≤ 50 nm aufweisen. Die Ermittlung der 40 Teilchendurchmesser erfolgt über die Methode der Analytischen Ultrazentrifuge. 45

10

Die Zugänglichkeit feinteiliger Feststoffe ist dem Fachmann prinzipiell bekannt und erfolgt beispielsweise durch Fällungsreaktionen oder chemische Reaktionen in der Gasphase (vgl. hierzu E. Matijevic, Chem. Mater. 1993, 5, Seiten 412 bis 426; Ullmann's

5 Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 23, Seiten 583 bis 660, Verlag Chemie, Weinheim, 1992; D.F. Evans, H. Wennerström in The Colloidal Domain, Seiten 363 bis 405, Verlag Chemie, Weinheim, 1994 und R.J. Hunter in Foundations of Colloid Science, Vol. I, Seiten 10 bis 17, Clarendon Press, Oxford, 1991).

10

Die Herstellung der stabilen Feststoffdispersion erfolgt häufig direkt bei der Synthese der feinteiligen anorganischen Feststoffe in wässrigem Medium oder alternativ durch Eindispersieren des feinteiligen anorganischen Feststoffs in das wässrige Medium. Ab-

15 hängig vom Herstellweg der feinteiligen anorganischen Feststoffe gelingt dies entweder direkt, beispielsweise beim gefälltem oder pyrogenem Siliziumdioxid, Aluminiumoxid etc. oder unter Zuhilfenahme geeigneter Hilfsaggregate, wie beispielsweise Dispergatoren oder Ultraschallsonotroden.

20

Erfnungsgemäß sind jedoch nur solche feinteiligen anorganischen Feststoffe geeignet, deren wässrige Feststoffdispersion bei einer Anfangsfeststoffkonzentration von ≥ 1 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Dispersion des feinteiligen anorganischen Feststoffs,

25 noch eine Stunde nach ihrer Herstellung oder durch Aufrühren oder Aufschütteln der sedimentierten Feststoffe, ohne weiteres Rühren oder Schütteln mehr als 90 Gew.-% des ursprünglich dispergierten Feststoffes in dispergierter Form enthält und deren dispergierten Feststoffteilchen einen Durchmesser ≤ 100 nm aufweisen. Üblich

30 sind Anfangsfeststoffkonzentrationen ≤ 60 Gew.-%. Vorteilhaft können jedoch auch Anfangsfeststoffkonzentrationen ≤ 55 Gew.-%, ≤ 50 Gew.-%, ≤ 45 Gew.-%, ≤ 40 Gew.-%, ≤ 35 Gew.-%, ≤ 30 Gew.-%, ≤ 25 Gew.-%, ≤ 20 Gew.-%, ≤ 15 Gew.-%, ≤ 10 Gew.-% sowie ≥ 2 Gew.-%, ≥ 3 Gew.-%, ≥ 4 Gew.-% oder ≥ 5 Gew.-% und alle Werte

35 dazwischen, jeweils bezogen auf die wässrige Dispersion des feinteiligen anorganischen Feststoffes, eingesetzt werden. Bezogen auf 100 Gew.-Teile des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren werden erfungsgemäß 1 bis 1000 Gew.-Teile, in der Regel 5 bis 300 Gew.-Teile und häufig 10 bis 200 Gew.-Teile des

40 wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoffes verwendet.

Erfindungswesentlich ist, dass die dispergierten Feststoffteilchen in einer wässrigen Standardkaliumchlorid-Lösung bei

45 einem pH-Wert, der dem pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums vor Beginn der Zugabe der Dispergiermittel entspricht, eine von Null verschiedene elektrophoretische Mobilität zeigen. Die pH-Wertbe-

11

stimmung erfolgt bei 20 °C und 1 bar (absolut) mit handelsüblichen pH-Meßgeräten an einer wässrigen Dispersion, welche neben dem wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoff gegebenenfalls noch Säuren oder Basen zur Einstellung des pH-Wertes ent-
5 hält.

Die Methode zur Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität ist dem Fachmann bekannt (vgl. z.B. R.J. Hunter, Introduction to modern Colloid Science, Kapitel 8.4, Seiten 241 bis 248, Oxford 10 University Press, Oxford, 1993 sowie K. Oka und K. Furusawa, in Electrical Phenomena at Interfaces, Surfactant Science Series, Vol. 76, Kapitel 8, Seiten 151 bis 232, Marcel Dekker, New York, 1998). Die elektrophoretische Mobilität der im wässrigen Reaktionsmedium dispergierten Feststoffteilchen wird mittels eines handelsüblichen Elektrophoresegeräts, wie beispielsweise dem Zetasi-
15 zer 3000 der Fa. Malvern Instruments Ltd., bei 20 °C und 1 bar (absolut) bestimmt. Hierzu wird die wässrige Feststoffteilchen-
dispersion mit einer pH-neutralen 10 millimolaren (mM) wässrigen Kaliumchlorid-Lösung (Standardkaliumchlorid-Lösung) soweit ver-
20 dünnt, dass die Feststoffteilchen-Konzentration ca. 50 bis 100 mg/l beträgt. Die Einstellung der Meßprobe auf den pH-Wert, den das wässrige Reaktionsmedium vor Beginn der Zugabe der Dispergiermittel aufweist, erfolgt mittels der gängigen anorgani-
25 schen Säuren, wie beispielsweise verdünnte Salzsäure oder Salpe-
tersäure oder Basen, wie beispielsweise verdünnte Natronlauge oder Kalilauge. Die Wanderung der dispergierten Feststoffteilchen im elektrischen Feld wird mittels der sogenannten elektrophoretischen Lichtstreuung detektiert (vgl. z.B. B.R. Ware und W.H. Fly-
30 gare, Chem. Phys. Lett. 1971, 12, Seiten 81 bis 85). Dabei wird das Vorzeichen der elektrophoretischen Mobilität durch die Wande-
rungsrichtung der dispergierten Feststoffteilchen definiert, d.h. wandern die dispergierten Feststoffteilchen zur Kathode, ist deren elektrophoretische Mobilität positiv, wandern sie dagegen zur Anode, ist sie negativ.

35

Ein geeigneter Parameter, um die elektrophoretische Mobilität von dispergierten Feststoffteilchen in einem gewissen Umfang zu beinflussen oder einzustellen, ist der pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums. Durch Protonierung bzw. Deprotonierung der disper-
40 gierten Feststoffteilchen wird die elektrophoretische Mobilität im sauren pH-Bereich (pH-Wert < 7) in positiver und im alkali-
schen Bereich (pH-Wert > 7) in negativer Richtung verändert. Ein für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneter pH-Bereich ist der, innerhalb dessen sich eine radikalisch initiierte wässrige Emul-
45 sionspolymerisation durchführen lässt. Dieser pH-Bereich liegt in

12

der Regel bei pH 1 bis 12, häufig bei pH 1,5 bis 11 und oft bei pH 2 bis 10.

Der pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums kann mittels handelsüblicher Säuren, wie beispielsweise verdünnte Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure oder Basen, wie beispielsweise verdünnte Natron- oder Kalilauge, eingestellt werden. Häufig ist es günstig, wenn eine Teil- oder die Gesamtmenge der zur pH-Einstellung verwendeten Säure- oder Basenmenge dem wässrigen Reaktionsmedium vor 10 dem wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoff zugesetzt wird.

Von Vorteil ist, dass dann, wenn die dispergierten Feststoffteilchen unter den vorgenannten pH-Bedingungen

15

- eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen aufweisen, pro 100 Gew.-Teilen des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren, 0,01 bis 10 Gew.-Teile, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-Teile und insbesondere bevorzugt 20 0,1 bis 3 Gew.-Teile wenigstens eines kationischen Dispergiermittels, 0,01 bis 100 Gew.-Teile, bevorzugt 0,05 bis 50 Gew.-Teile und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-Teile wenigstens eines nichtionischen Dispergiermittels und 25 wenigstens ein anionisches Dispergiermittel eingesetzt werden, wobei dessen Menge so bemessen wird, dass das äquivalente Verhältnis von anionischem zu kationischem Dispergiermittel größer 1 ist, oder
- eine elektrophoretische Mobilität mit positivem Vorzeichen aufweisen, pro 100 Gew.-Teilen des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren, 0,01 bis 10 Gew.-Teile, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-Teile und insbesondere bevorzugt 30 0,1 bis 3 Gew.-Teile wenigstens eines anionischen Dispergiermittels, 0,01 bis 100 Gew.-Teile, bevorzugt 0,05 bis 50 Gew.-Teile und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-Teile wenigstens eines nichtionischen Dispergiermittels und 35 wenigstens ein kationisches Dispergiermittel eingesetzt werden, wobei dessen Menge so bemessen wird, dass das äquivalente Verhältnis von kationischem zu anionischem Dispergiermittel 40 größer 1 ist.

Erfindungsgemäß werden im Rahmen des vorliegenden Verfahrens Dispergiermittel mitverwendet, die sowohl die feinteiligen anorganischen Feststoffteilchen als auch die Monomerentröpfchen und 45 die gebildeten Kompositpartikel in der wässrigen Phase dispers verteilt halten und so die Stabilität der erzeugten wässrigen Kompositpartikeldispersion gewährleisten. Als Dispergiermittel

kommen sowohl die zur Durchführung von radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisationen üblicherweise eingesetzten Schutzkolloide als auch Emulgatoren in Betracht.

5 Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 411 bis 420.

10 Geeignete neutrale Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyalkylenglykole, Cellulose-, Stärke- und Gelatinederivate.

Als anionische Schutzkolloide, d.h. Schutzkolloide, deren dispergierend wirkende Komponente wenigstens eine negative elektrische Ladung aufweist, kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Polymethacrylsäuren und deren Alkalimetallsalze, Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 4-Styrolsulfonsäure und/oder Maleinsäureanhydrid enthaltende Copolymerisate und deren Alkalimetallsalze sowie Alkalimetallsalze von Sulfonsäuren hochmolekularer Verbindungen, wie beispielsweise Polystyrol, in Betracht.

Geeignete kationische Schutzkolloide, d.h. Schutzkolloide, deren dispergierend wirkende Komponente wenigstens eine positive elektrische Ladung aufweist, sind beispielsweise die am Stickstoff protonierten und/oder alkylierten Derivate von N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Vinylimidazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Acrylamid, Methacrylamid, amingruppentragende Acrylate, Methacrylate, Acrylamide und/oder Methacrylamide enthaltenden Homo- und Copolymerisate.

Selbstverständlich können auch Gemische aus Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden eingesetzt werden. Häufig werden als Dispergiermittel ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 1000 liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Eine Übersicht geeigneter Emulgatoren findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

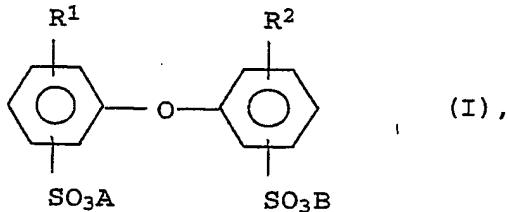
45 Gebräuchliche nichtionische Emulgatoren sind z.B. ethoxilierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₁₂) sowie ethoxilierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 80;

Alkylrest: C₈ bis C₃₆). Beispiele hierfür sind die Lutensol® A-Marken (C₁₂C₁₄-Fettalkoholethoxilate, EO-Grad: 3 bis 8), Lutensol® AO-Marken (C₁₃C₁₅-Oxoalkoholethoxilate, EO-Grad: 3 bis 30), Lutensol® AT-Marken (C₁₆C₁₈-Fettalkoholethoxilate, EO-Grad: 11 bis 5 80), Lutensol® ON-Marken (C₁₀-Oxoalkoholethoxilate, EO-Grad: 3 bis 11) und die Lutensol® TO-Marken (C₁₃-Oxoalkoholethoxilate, EO-Grad: 3 bis 20) der BASF AG.

Übliche anionische Emulgatoren sind z.B. Alkalimetall- und 10 Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈ bis C₁₂), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und ethoxilierte Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₁₂), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: 15 C₉ bis C₁₈).

Als weitere anionische Emulgatoren haben sich ferner Verbindungen der allgemeinen Formel I

20



25

worin R¹ und R² H-Atome oder C₄- bis C₂₄-Alkyl bedeuten und nicht 30 gleichzeitig H-Atome sind, und A und B Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können, erwiesen. In der allgemeinen Formel I bedeuten R¹ und R² bevorzugt lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen oder -H, wobei R¹ und R² nicht beide gleichzeitig H-Atome sind. A 35 und B sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammonium, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen I, in denen A und B Natrium, R¹ ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R² ein H-Atom oder R¹ ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des 40 monoalkylierten Produktes aufweisen, wie beispielsweise Dowfax® 2A1 (Marke der Dow Chemical Company). Die Verbindungen I sind allgemein bekannt, z.B. aus US-A 4 269 749, und im Handel erhältlich.

45 Geeignete kationenaktive Emulgatoren sind in der Regel einen C₆- bis C₁₈-Alkyl-, -Aralkyl- oder heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alka-

nolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Morpholiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Aminoxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Beispielhaft genannt seien Dodecylammoniumacetat oder das entsprechende Hydrochlorid, die Chloride oder Acetate der verschiedenen 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylparaffinsäureester, N-Cetylpyridiniumchlorid, N-Laurylpyridiniumsulfat sowie N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N-Octyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumchlorid sowie das Gemini-Tensid N,N'-(Lauryldimethyl)ethylendiamindibromid. Zahlreiche weitere Beispiele finden sich in H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, 15 Glen Rock, 1989.

Unter äquivalentem Verhältnis von anionischem zu kationischem Dispergiermittel soll in dieser Anmeldung das Verhältnis der eingesetzten Molzahl des anionischen Dispergiermittels multipliziert mit der Anzahl der pro Mol des anionischen Dispergiermittels enthaltenen anionischen Gruppen dividiert durch die eingesetzte Molzahl des kationischen Dispergiermittels multipliziert mit der Anzahl der pro Mol des kationischen Dispergiermittels enthaltenen kationischen Gruppen verstanden werden. Entsprechendes gilt für 25 das äquivalente Verhältnis von kationischem zu anionischem Dispergiermittel.

Die Gesamtmenge des im Verfahren verwendeten wenigstens einen anionischen, kationischen und nichtionischen Dispergiermittels kann 30 in der wässrigen Feststoffdispersion vorgelegt werden. Es ist jedoch auch möglich, lediglich eine Teilmenge der genannten Dispergiermittel, in der wässrigen Feststoffdispersion vorzulegen und die verbliebenen Restmengen während der radikalischen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder diskontinuierlich zugeben. Verfahrenswesentlich ist jedoch, dass vor und während der radikalisch initiierten Emulsionspolymerisation das vorgenannte äquivalente Verhältnis von anionischem und kationischem Dispergiermittel in Abhängigkeit vom elektrophoretischen Vorzeichen des feinteiligen Feststoffs aufrechterhalten wird. Werden 35 daher anorganische Feststoffteilchen eingesetzt, welche unter den vorgenannten pH-Bedingungen eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen aufweisen, so muss das äquivalente Verhältnis von anionischem zu kationischem Dispergiermittel während der gesamten Emulsionspolymerisation größer 1 sein. In entsprechender Weise muss bei anorganischen Feststoffteilchen mit einer elektrophoretischen Mobilität mit positivem Vorzeichen das 40 äquivalente Verhältnis von kationischem zu anionischem

Dispergiermittel während der gesamten Emulsionspolymerisation größer 1 sein. Günstig ist es, wenn das äquivalente Verhältnis ≥ 2 , ≥ 3 , ≥ 4 , ≥ 5 , ≥ 6 , ≥ 7 , oder ≥ 10 ist, wobei das äquivalente Verhältnis im Bereich zwischen 2 und 5 besonders günstig 5 ist.

Von Vorteil ist es, wenn eine Teil- oder die Gesamtmenge des wenigstens einen nichtionischen Dispergiermittels vor dem wenigstens einen anionischen und kationischen Dispergiermittel zugegeben wird. 10

Die Durchführung einer radikalisch initiierten wässrigen Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren ist vielfach vorbeschrieben und dem Fachmann daher hinreichend bekannt [vgl. z.B. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, Seiten 659 bis 677, John Wiley & Sons, Inc., 1987; D.C. Blackley, Emulsion Polymerisation, Seiten 155 bis 465, Applied Science Publishers, Ltd., Essex, 1975; D.C. Blackley, Polymer Latices, 2nd Edition, Vol. 1, Seiten 33 bis 415, Chapman & Hall, 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 9999 10000 10005 10010 10015 10020 10025 10030 10035 10040 10045 10050 10055 10060 10065 10070 10075 10080 10085 10090 10095 10099 10100 10101 10102 10103 10104 10105 10106 10107 10108 10109 10110 10111 10112 10113 10114 10115 10116 10117 10118 10119 10120 10121 10122 10123 10124 10125 10126 10127 10128 10129 10130 10131 10132 10133 10134 10135 10136 10137 10138 10139 10140 10141 10142 10143 10144 10145 10146 10147 10148 10149 10150 10151 10152 10153 10154 10155 10156 10157 10158 10159 10160 10161 10162 10163 10164 10165 10166 10167 10168 10169 10170 10171 10172 10173 10174 10175 10176 10177 10178 10179 10180 10181 10182 10183 10184 10185 10186 10187 10188 10189 10190 10191 10192 10193 10194 10195 10196 10197 10198 10199 10199 10200 10201 10202 10203 10204 10205 10206 10207 10208 10209 10210 10211 10212 10213 10214 10215 10216 10217 10218 10219 10220 10221 10222 10223 10224 10225 10226 10227 10228 10229 10230 10231 10232 10233 10234 10235 10236 10237 10238 10239 10240 10241 10242 10243 10244 10245 10246 10247 10248 10249 10250 10251

8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen, wie besonders Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -iso-butyl und -2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethyl-ester oder Maleinsäure-di-n-butylester, Nitrile α, β -monoethyle-5 nisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylnitril sowie C₄₋₈-konjugierte Diene, wie 1,3-Butadien und Isopren. Die genannten Monomere bilden in der Regel die Hauptmonomeren, die, bezogen auf die Gesamtmenge der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu polymerisierenden Monomeren normalerweise einen Anteil von ≥ 50 10 Gew.-%, ≥ 80 Gew.-% oder ≥ 90 Gew.-% auf sich vereinen. In aller Regel weisen diese Monomeren in Wasser bei Normalbedingungen [20 °C, 1 bar (absolut)] lediglich eine mäßige bis geringe Löslichkeit auf.

15 Monomere, die üblicherweise die innere Festigkeit der Verfilmungen der Polymermatrix erhöhen, weisen normalerweise wenigstens eine Epoxy-, Hydroxy-, N-Methylol- oder Carbonylgruppe, oder wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf. Beispiele hierfür sind zwei Vinylreste aufweisende 20 Monomere, zwei Vinylidenreste aufweisende Monomere sowie zwei Alkenylreste aufweisende Monomere. Besonders vorteilhaft sind dabei die Di-Ester zweiwertiger Alkohole mit α, β -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren unter denen die Acryl- und Methacrylsäure bevorzugt sind. Beispiele für derartige zwei nicht 25 konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere sind Alkylenglykoldiacrylate und -dimethacrylate, wie Ethylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylate und Ethylenglykoldimethacrylat,

30 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylat sowie Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat, Triallylcyanurat oder Tri-35 allylisocyanurat. In diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung sind auch die Methacrylsäure- und Acrylsäure-C₁-C₈-Hydroxyalkylester wie n-Hydroxyethyl-, n-Hydroxypropyl- oder n-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat sowie Verbindungen, wie Diacetonacrylamid und Acetylacetoxymethylacrylat bzw. -methacrylat. Erfindungs-40 gemäß werden die vorgenannten Monomeren, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, in Mengen von bis zu 5 Gew.-% einpolymerisiert.

Optional sind auch Siloxangruppen enthaltende Monomere, wie die 45 Vinyltrialkoxysilane, beispielsweise Vinyltrimethoxysilan, Alkylvinylalkoxysilane, Acryloxyalkyltrialkoxysilane, oder Methacryloxyalkyltrialkoxysilane, wie beispielsweise Acryloxyethyl-

trimethoxysilan, Methacryloxyethyltrimethoxysilan, Acryloxypropyltrimethoxysilan oder Methacryloxypropyltrimethoxysilan einsetzbar. Diese Monomere werden in Mengen von bis zu 2 Gew.-%, häufig 0,01 bis 1 Gew.-% und oft von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, jeweils 5 bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge, verwendet.

Daneben können als Monomere zusätzlich solche ethylenisch ungesättigten Monomere A, die entweder wenigstens eine Säuregruppe und/oder deren entsprechendes Anion oder solche 10 ethylenisch ungesättigten Monomere B, die wenigstens eine Amino-, Amido-, Ureido- oder N-heterocyclische Gruppe und/oder deren am Stickstoff protonierten oder alkylierten Ammoniumderivate enthalten, eingesetzt werden. Bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge, beträgt die Menge an Monomeren A bzw. Monomeren B bis zu 10 Gew.-%, 15 oft 0,1 bis 7 Gew.-% und häufig 0,2 bis 5 Gew.-%.

Als Monomere A werden ethylenisch ungesättigte Monomere mit wenigstens einer Säuregruppe eingesetzt. Dabei kann die Säuregruppe beispielsweise eine Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Schwefelsäure-, 20 Phosphorsäure- und/oder Phosphonsäuregruppe sein. Beispiele für Monomere A sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, 4-Styrolsulfonsäure, 2-Methacryloxyethylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure und Vinylphosphonsäure sowie Phosphorsäuremonoester von n-Hydroxyalkylacrylaten und 25 n-Hydroxyalkylmethacrylaten, wie beispielsweise Phosphorsäuremonoester von Hydroxyethylacrylat, n-Hydroxypropylacrylat, n-Hydroxybutylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat, n-Hydroxypropylmethacrylat oder n-Hydroxybutylmethacrylat. Erfnungsgemäß lassen sich aber auch die Ammonium- und Alkalimetallsalze der vorge- 30 nannten wenigstens eine Säuregruppe aufweisenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einsetzen. Als Alkalimetall insbesondere bevorzugt ist Natrium und Kalium. Beispiele hierfür sind die Ammonium-, Natrium- und Kaliumsalze der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, 35 4-Styrolsulfonsäure, 2-Methacryloxyethylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure und Vinylphosphonsäure sowie die Mono- und Di-Ammonium-, -Natrium- und -Kaliumsalze der Phosphorsäuremonoester von Hydroxyethylacrylat, n-Hydroxypropylacrylat, n-Hydroxybutylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat, n-Hydroxypropylmethacrylat oder 40 n-Hydroxybutylmethacrylat.

Bevorzugt werden Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, 4-Styrolsulfonsäure, 2-Methacryloxyethylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure und Vinylphosphonsäure 45 eingesetzt.

19

Als Monomere B werden ethylenisch ungesättigte Monomere verwendet, die wenigstens eine Amino-, Amido-, Ureido- oder N-heterocyclische Gruppe und/oder deren am Stickstoff protonierten oder alkylierten Ammoniumderivate enthalten.

5

Beispiele für Monomere B, die wenigstens eine Aminogruppe enthalten sind 2-Aminoethylacrylat, 2-Aminoethylmethacrylat, 3-Amino-propylacrylat, 3-Aminopropylmethacrylat, 4-Amino-n-butylacrylat, 4-Amino-n-butylmethacrylat, 2-(N-Methylamino)ethylacrylat, 2-(N-

10 Methylamino)ethylmethacrylat, 2-(N-Ethylamino)ethylacrylat, 2-(N-Ethylamino)ethylmethacrylat, 2-(N-n-Propylamino)ethylacrylat, 2-(N-n-Propylamino)ethylmethacrylat, 2-(N-iso-Propylamino)ethylacrylat, 2-(N-iso-Propylamino)ethylmethacrylat, 2-(N-tert.-Butylamino)ethylacrylat, 2-(N-tert.-Butylamino)ethylmethacrylat

15 (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® TBAEMA der Fa. Elf Atochem), 2-(N,N-Dimethylamino)ethylacrylat (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® ADAME der Fa. Elf Atochem), 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylat (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® MADAME der Fa. Elf Atochem),

20 2-(N,N-Diethylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-Diethylamino)ethylmethacrylat, 2-(N,N-Di-n-propylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-Di-n-propylamino)ethylmethacrylat, 2-(N,N-Di-iso-propylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-Di-iso-propylamino)ethylmethacrylat, 3-(N-Methylamino)propylacrylat, 3-(N-Methylamino)propylmethacrylat,

25 3-(N-Ethylamino)propylacrylat, 3-(N-Ethylamino)propylmethacrylat, 3-(N-n-Propylamino)propylacrylat, 3-(N-n-Propylamino)propylmethacrylat, 3-(N-iso-Propylamino)propylacrylat, 3-(N-iso-Propylamino)propylmethacrylat, 3-(N-tert.-Butylamino)propylacrylat, 3-(N-tert.-Butylamino)propylmethacrylat, 3-(N,N-Dimethyl-

30 amino)propylacrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)propylmethacrylat, 3-(N,N-Diethylamino)propylacrylat, 3-(N,N-Diethylamino)propylmethacrylat, 3-(N,N-Di-n-propylamino)propylacrylat, 3-(N,N-Di-n-propylamino)propylmethacrylat, 3-(N,N-Di-iso-propylamino)propylacrylat und 3-(N,N-Di-iso-propylamino)propylmethacrylat.

35

Beispiele für Monomere B, die wenigstens eine Amidogruppe enthalten sind Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Ethylmethacrylamid, N-n-Propylacrylamid, N-n-Propylmethacrylamid, N-iso-Propylacrylamid, N-iso-

40 Propylmethacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-tert.-Butylmethacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N,N-Diethylmethacrylamid, N,N-Di-n-propylacrylamid, N,N-Di-n-propylmethacrylamid, N,N-Di-iso-propylacrylamid, N,N-Di-iso-propylmethacrylamid, N,N-Di-n-butylacrylamid,

45 N,N-Di-n-butylmethacrylamid, N-(3-N',N'-Dimethylaminopropyl)methacrylamid, Diacetonacrylamid, N,N'-Methylenbisacrylamid,

N-(Diphenylmethyl)acrylamid, N-Cyclohexylacrylamid, aber auch N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam.

Beispiele für Monomere B, die wenigstens eine Ureidogruppe ent-
 5 halten sind N,N'-Divinylethylenharnstoff und
 2-(1-Imidazolin-2-onyl)ethylmethacrylat (beispielsweise kommerzi-
 ell verfügbar als Norsocryl® 100 der Fa. Elf Atochem).

Beispiele für Monomere B, die wenigstens eine N-heterocyclische
 10 Gruppe enthalten sind 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 1-Vinyl-
 imidazol, 2-Vinylimidazol und N-Vinylcarbazol.

Bevorzugt werden folgende Verbindungen eingesetzt: 2-Vinyl-
 pyridin, 4-Vinylpyridin, 2-Vinylimidazol, 2-(N,N-Dimethylamino)
 15 ethylacrylat, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylat, 2-(N,N-
 Diethylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-Diethylamino)ethylmethacrylat,
 2-(N-tert.-Butylamino)ethylmethacrylat, N-(3-N',N'-Dimethylamino-
 propyl)methacrylamid und 2-(1-Imidazolin-2-onyl)ethylmethacrylat.

20 Abhängig vom pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums kann eine
 Teil- oder die Gesamtmenge der vorgenannten stickstoffhaltigen
 Monomere B in der am Stickstoff protonierten quartären Ammonium-
 form vorliegen.

25 Als Monomere B, welche am Stickstoff eine quartäre Alkylammonium-
 struktur aufweisen, seien beispielhaft genannt 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylacrylatchlorid (beispielsweise kommerziell ver-
 fügbar als Norsocryl® ADAMQUAT MC 80 der Fa. Elf Atochem),
 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylmethacrylatchlorid (beispiels-
 30 weise kommerziell verfügbar als Norsocryl® MADQUAT MC 75 der Fa.
 Elf Atochem), 2-(N-Methyl-N,N-diethylammonium)ethylacrylatchlorid, 2-(N-Methyl-N,N-diethylammonium)ethylmethacrylatchlorid,
 2-(N-Methyl-N,N-dipropylammonium)ethylacrylatchlorid, 2-(N-Me-
 thyl-N,N-dipropylammonium)ethylmethacrylat, 2-(N-Benzyl-N,N-dime-
 35 thylammonium)ethylacrylatchlorid (beispielsweise kommerziell ver-
 fügbar als Norsocryl® ADAMQUAT BZ 80 der Fa. Elf Atochem), 2-(N-
 Benzyl-N,N-dimethylammonium)ethylmethacrylatchlorid (beispiels-
 weise kommerziell verfügbar als Norsocryl® MADQUAT BZ 75 der Fa.
 Elf Atochem), 2-(N-Benzyl-N,N-diethylammonium)ethylacrylatchloro-
 40 rid, 2-(N-Benzyl-N,N-diethylammonium)ethylmethacrylatchlorid,
 2-(N-Benzyl-N,N-dipropylammonium)ethylacrylatchlorid, 2-(N-Benzyl-
 N,N-dipropylammonium)ethylmethacrylatchlorid, 3-(N,N,N-Tri-
 methylammonium)propylacrylatchlorid, 3-(N,N,N-Tri-
 methylammonium)propylmethacrylatchlorid, 3-(N-Methyl-N,N-diethylammo-
 45 nium)propylacrylatchlorid, 3-(N-Methyl-N,N-diethylammonium)pro-
 pylmethacrylatchlorid, 3-(N-Methyl-N,N-dipropylammonium)propyla-
 crylatchlorid, 3-(N-Methyl-N,N-dipropylammonium)propylmethacry-

1atchlorid, 3-(N-Benzyl-N,N-dimethylammonium)propylacrylatchlorid, 3-(N-Benzyl- N,N-dimethylammonium)propylmethacrylatchchlorid, 3-(N-Benzyl- N,N-diethylammonium)propylacrylatchchlorid, 3-(N-Benzyl-N,N-diethylammonium)propylmethacrylatchchlorid, 3-(N-Benzyl-N,N-dipropylammonium)propylacrylatchchlorid und 3-(N-Benzyl-N,N-dipropylammonium)propylmethacrylatchchlorid. Selbstverständlich können an Stelle der genannten Chloride auch die entsprechenden Bromide und Sulfate eingesetzt werden.

10 Bevorzugt werden 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylacrylatchchlorid, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylmethacrylatchchlorid, 2-(N-Benzyl-N,N-dimethylammonium)ethylacrylatchchlorid und 2-(N-Benzyl-N,N-dimethylammonium)ethylmethacrylatchchlorid verwendet.

15 Selbstverständlich können als wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer auch Gemische der vorgenannten ethylenisch ungesättigten Monomere eingesetzt werden.

Von Bedeutung ist, dass im Falle des Vorliegens von dispergierten 20 Feststoffteilchen mit einer elektrophoretischen Mobilität mit negativem Vorzeichen, eine Teil- oder die Gesamtmenge des wenigstens einen anionischen Dispergiermittels durch die äquivalente Menge wenigstens eines Monomeren A und im Falle des Vorliegens von dispergierten Feststoffteilchen mit einer elektrophoretischen 25 Mobilität mit positivem Vorzeichen, eine Teil- oder die Gesamtmenge des wenigstens einen kationischen Dispergiermittels durch die äquivalente Menge wenigstens eines Monomeren B ersetzt werden kann.

30 Als wenigstens ein radikalischer Polymerisationsinitiator kommen für die erfindungsgemäße radikalische wässrige Emulsionpolymerisation alle diejenigen in Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische wässrige Emulsionspolymerisation im Beisein des wenigstens eines feinteiligen anorganischen Feststoffes auszulösen.

35 Es kann sich dabei prinzipiell sowohl um Peroxide als auch um Azoerbindungen handeln. Selbstverständlich kommen auch Redoxinitiatorsysteme in Betracht. Als Peroxide können prinzipiell anorganische Peroxide, wie Wasserstoffperoxid oder Peroxodisulfate, wie die Mono- oder Di-Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der Per-

40 oxodischwefelsäure, wie beispielsweise deren Mono- und Di-Natrium-, -Kalium- oder Ammoniumsalze oder organische Peroxide, wie Alkylhydroperoxide, beispielsweise tert.-Butyl-, p-Metyl- oder Cumylhydroperoxid, sowie Dialkyl- oder Diarylperoxide, wie Di-tert.-Butyl- oder Di-Cumylperoxid eingesetzt werden. Als Azo-

45 verbindung finden im wesentlichen 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) und 2,2'-Azobis(amidinopropyl)dihydrochlorid (AIBA, entspricht V-50 von Wako Chemicals)

Verwendung. Als Oxidationsmittel für Redoxinitiatorsysteme kommen im wesentlichen die oben genannten Peroxide in Betracht. Als entsprechende Reduktionsmittel können Schwefelverbindungen mit niedriger Oxidationsstufe, wie Alkalisulfite, beispielsweise Kalium-
5 und/oder Natriumsulfit, Alkalihydrogensulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natriumhydrogensulfit, Alkalimetabisulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natriummetabisulfit, Formaldehyd-sulfoxylate, beispielsweise Kalium- und/oder Natriumformaldehyd-sulfoxylat, Alkalosalze, speziell Kalium- und/oder Natriumsalze
10 aliphatische Sulfinsäuren und Alkalimetallhydrogensulfide, wie beispielsweise Kalium- und/oder Natriumhydrogensulfid, Salze mehrwertiger Metalle, wie Eisen-(II)-sulfat, Eisen-(II)-Ammonium-sulfat, Eisen-(II)-phosphat, Endiole, wie Dihydroxymaleinsäure, Benzoin und/oder Ascorbinsäure sowie reduzierende Saccharide, wie
15 Sorbose, Glucose, Fructose und/oder Dihydroxyaceton eingesetzt werden. In der Regel beträgt die Menge des eingesetzten radikalischen Polymerisationsinitiators, bezogen auf die Gesamtmenge des Monomerengemisches, 0,1 bis 5 Gew.-%.
20 Erfindungsgemäß kann die Gesamtmenge des wenigstens einen radikalischen Polymerisationsinitiators gemeinsam mit dem wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoff im Reaktionsmedium vorgelegt werden. Es ist aber auch möglich, gegebenenfalls lediglich eine Teilmenge des wenigstens einen radikalischen
25 Polymerisationsinitiators in der wässrigen Feststoffdispersion vorzulegen und dann während der erfundungsgemäßen radikalischen Emulsionspolymerisation die Gesamtmenge bzw. die gegebenenfalls verbliebene Restmenge nach Maßgabe des Verbrauchs kontinuierlich oder diskontinuierlich zuzugeben.
30 Wesentlich für das erfundungsgemäße Verfahren ist, dass der wässrigen Feststoffteilchendispersion zuerst die vorgenannten Dispergiermittel zugesetzt, daran anschließend 0,01 bis 30 Gew.-%, oft 0,5 bis 20 Gew.-% und häufig 1 bis 10 Gew.-% der
35 Gesamtmenge des wenigstens einen Monomeren diskontinuierlich in einer Portion zugegeben und diese bis zu einem Umsatz von wenigstens 90 %, bevorzugt \geq 95 % polymerisiert werden. Daran anschließend wird die Restmenge des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren unter Polymerisationsbedingungen nach
40 Maßgabe des Verbrauchs kontinuierlich oder diskontinuierlich zugegeben. Dabei kann die Zugabe der Monomeren in Substanz oder aber auch in Form einer wässrigen Monomerenemulsion erfolgen.
45 Als Reaktionstemperatur für die erfundungsgemäße radikalische wässrige Emulsionspolymerisation im Beisein des wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoffes kommt der gesamte Bereich von 0 bis 170 °C in Betracht. Dabei werden in der Regel Temperatu-

ren von 50 bis 120 °C, häufig 60 bis 110 °C und oft \geq 70 bis 100°C angewendet. Die erfindungsgemäße radikalische wässrige Emulsionspolymerisation kann bei einem Druck kleiner, gleich oder größer 1 bar (absolut) durchgeführt werden, so dass die Polymerisations-temperatur 100 °C übersteigen und bis zu 170 °C betragen kann. Vorzugsweise werden leichtflüchtige Monomere wie Ethylen, Butadien oder Vinylchlorid unter erhöhtem Druck polymerisiert. Dabei kann der Druck 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bar oder noch höhere Werte einnehmen. Werden Emulsionspolymerisationen im Unterdruck durchgeführt, werden Drücke von 950 mbar, häufig von 900 mbar und oft 850 mbar (absolut) eingestellt. Vorteilhaft wird die erfindungsgemäße radikalische wässrige Emulsionspolymerisation bei 1 bar (absolut) unter Inertgasatmosphäre, wie beispielsweise unter Stickstoff oder Argon durchgeführt.

15 Das wässrige Reaktionsmedium kann prinzipiell auch wasserlösliche organische Lösungsmittel, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanole, Pentanole, aber auch Aceton etc. umfassen. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch in Abwesenheit solcher Lösungsmittel durchgeführt.

Neben den vorgenannten Komponenten können im erfindungsgemäßen Verfahren optional auch radikalkettenübertragende Verbindungen eingesetzt werden, um das Molekulargewicht der durch die Polymerisation zugänglichen Polymerivate zu reduzieren bzw. zu kontrollieren. Dabei kommen im wesentlichen aliphatische und/oder araliphatische Halogenverbindungen, wie beispielsweise n-Butylchlorid, n-Butylbromid, n-Butyljodid, Methylchlorid, Ethylendichlorid, Chloroform, Bromoform, Bromtrichlormethan, Dibromdi-chlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrabromkohlenstoff, Benzylchlorid, Benzylbromid, organische Thioverbindungen, wie primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische Thiole, wie beispielsweise Ethanethiol, n-Propanethiol, 2-Propanethiol, n-Butanethiol, 2-Butanethiol, 2-Methyl-2-propanethiol, n-Pantanethiol, 2-Pantanethiol, 3-Pantanethiol, 2-Methyl-2-butanethiol, 3-Methyl-2-butanethiol, n-Hexanethiol, 2-Hexanethiol, 3-Hexanethiol, 2-Methyl-2-pantanethiol, 3-Methyl-2-pantanethiol, 4-Methyl-2-pantanethiol, 2-Methyl-3-pantanethiol, 3-Methyl-3-pantanethiol, 2-Ethylbutanethiol, 2-Ethyl-2-butanethiol, n-Heantanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Octanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Nonanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Decanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Undecanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Dodecanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Tridecanethiol und seine isomeren Verbindungen, substituierte Thiole, wie beispielsweise 2-Hydroxyethanethiol, aromatische Thiole, wie Benzolthiol, ortho-, meta-, oder para-Methylbenzolthiol, sowie alle weiteren im Polymerhandbook 3rd edition,

1989, J. Brandrup und E.H. Immergut, John Wiley & Sons, Abschnitt II, Seiten 133 bis 141, beschriebenen Schwefelverbindungen, aber auch aliphatische und/oder aromatische Aldehyde, wie Acetaldehyd, Propionaldehyd und/oder Benzaldehyd, ungesättigte Fettsäuren, wie 5 Ölsäure, Diene mit nicht konjugierten Doppelbindungen, wie Divinylmethan oder Vinylcyclohexan oder Kohlenwasserstoffe mit leicht abstrahierbaren Wasserstoffatomen, wie beispielsweise Toluol, zum Einsatz. Es ist aber auch möglich, Gemische sich nicht störender vorgenannter radikalkettenübertragender Verbindungen einzusetzen.

10 Die im erfindungsgemäßen Verfahren optional eingesetzte Gesamtmenge der radikalkettenübertragenden Verbindungen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, ist in der Regel ≤ 5 Gew.-%, oft ≤ 3 Gew.-% und häufig ≤ 1 Gew.-%.

15 Günstig ist es, wenn eine Teil- oder die Gesamtmenge der optional eingesetzten radikalkettenübertragenden Verbindung dem Reaktionsmedium vor der Initiierung der radikalischen Polymerisation zugeführt wird. Darüber hinaus kann eine Teil- oder die Gesamtmenge 20 die radikalkettenübertragende Verbindung dem Reaktionsmedium vor- teilhaft auch gemeinsam mit dem wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren während der Polymerisation zugeführt werden.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise so ausgeübt werden, dass man eine stabile wässrige Dispersion des wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoffs, enthaltend entweder eine Teil- oder die Gesamtmenge des benötigten Wassers, des wenigstens einen anionischen, kationischen und nichtionischen 30 Dispergiermittels, des wenigstens einen Polymerisationsinitiators und 0,01 bis 30 Gew.-% der Gesamtmenge des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren sowie der gegebenenfalls weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe in einem Reaktionsbehälter vorlegt und den Inhalt des Reaktionsbehälters auf Reaktionstemperatur aufheizt. Nachdem das wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Monomere bis zu einem Umsatz von wengstens 90 % 35 polymerisiert ist, wird bei dieser Temperatur die gegebenenfalls verbliebenen Restmengen des Wassers, des wenigstens einen anionischen, kationischen und nichtionischen Dispergiermittels, des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren sowie der gegebenenfalls weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe kontinuierlich oder diskontinuierlich zugesetzt und anschließend gegebenenfalls noch weiter auf Reaktionstemperatur gehalten.

40

Die erfindungsgemäß zugänglichen wässrigen Dispersionen von Kompositpartikeln weisen üblicherweise einen Feststoffgehalt von 1 bis 70 Gew.-%, häufig von 5 bis 65 Gew.-% und oft von 10 bis 60 Gew.-% auf.

5

Die erfindungsgemäß zugänglichen Kompositpartikel besitzen in der Regel Teilchendurchmesser von ≤ 1000 nm, häufig ≤ 500 nm und oft ≤ 250 nm. Auch die Bestimmung dieser Teilchendurchmesser erfolgt durch die Methode der Analytischen Ultrazentrifuge. Die angegebenen Werte entsprechen den sogenannten d_{50} -Werten.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Kompositpartikel können unterschiedliche Strukturen aufweisen. Die erfindungsgemäßen Kompositpartikel können ein oder mehrere der feinteiligen Feststoffteilchen enthalten. Die feinteiligen Feststoffteilchen können vollständig von der Polymermatrix umhüllt sein. Es ist aber auch möglich, dass ein Teil der feinteiligen Feststoffteilchen von der Polymermatrix umhüllt ist, während ein anderer Teil auf der Oberfläche der Polymermatrix angeordnet ist. Selbstverständlich ist es auch möglich, dass ein Großteil der feinteiligen Feststoffpartikel auf der Oberfläche der Polymermatrix gebunden ist. Zu beachten ist, dass es in Einzelfällen, abhängig von der Feststoffkonzentration der dispergierten Kompositpartikel, auch zu einer geringen Teilagglomeration der Kompositpartikel kommen kann.

Selbstverständlich können die nach Abschluß der Hauptpolymerisationsreaktion in der wässrigen Dispersion der Kompositpartikel verbliebenen Monomerenrestmengen durch Dampf- und/oder Inertgasstripping und/oder durch chemische Desodorierung, wie sie beispielsweise in den Schriften DE-A 4 419 518, EP-A 767 180 oder DE-A 3 834 734 beschrieben sind, entfernt werden, ohne dass sich die Eigenschaften der wässrigen Kompositpartikeldispersion nachteilig verändern.

35

Aus den über das erfindungsgemäße Verfahren zugänglichen wässrigen Kompositpartikeldispersionen lassen sich in einfacher Weise anorganische Feststoffteilchen enthaltende Polymerisatfilme herstellen. Diese Polymerisatfilme weisen gegenüber den keiner anorganischen Feststoffteilchen enthaltenden Polymerisatfilmen in der Regel eine erhöhte mechanische Festigkeit, ein geringeres Weißanlaufen, eine bessere Haftung an mineralischen Oberflächen, eine verbesserte Resistenz gegenüber organischen Lösemitteln sowie eine erhöhte Kratzfestigkeit, Blockfestigkeit und Wärmestandfestigkeit auf. Eine insbesondere geringere Empfindlichkeit der Polymerisatfilme gegenüber organischen Lösemitteln und Wasser weisen Filme von wässrigen Kompositpartikeldispersionen auf, in

deren Polymerisate Siloxangruppen enthaltende Monomere einpolymerisiert wurden.

Wässrige Dispersionen von Kompositpartikeln, welche nach dem beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, eignen sich daher als Rohstoffe zur Herstellung von Klebstoffen, wie beispielsweise Haftklebstoffen, Bauklebstoffen oder Industrie- klebstoffen, Bindemitteln, wie beispielsweise für die Papier- streicherei, Dispersionsfarben oder für Druckfarben und Druck- lacke zum Bedrucken von Kunststofffolien, zur Herstellung von Vliesstoffen sowie zur Herstellung von Schutzschichten und Was- serdampfsperren, wie beispielsweise bei der Grundierung. Ferner lassen sich die dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen Kom- positpartikeldispersionen auch zur Modifizierung von Zement- und 15 Mörtelformulierungen nutzen. Die nach dem erfindungsgemäßen Ver- fahren zugänglichen Kompositpartikel lassen sich prinzipiell auch in der medizinischen Diagnostik sowie in anderen medizinischen Anwendungen einsetzen (vgl. z.B. K. Mosbach und L. Andersson, Na- ture, 1977, 270, Seiten 259 bis 261; P.L. Kronick, Science 1978, 20 200, Seiten 1074 bis 1076; US-A 4,157,323). Darüber hinaus lassen sich die Kompositpartikel auch als Katalysatoren in verschiedenen wässrigen Dispersionssystemen einsetzen.

Auch sei festgehalten, dass die erfindungsgemäß erhältlichen 25 wässrigen Dispersionen von Kompositpartikeln in einfacher Weise zu redispersierbaren Kompositpartikelpulvern trockenbar sind (z.B. Gefriertrocknung oder Sprühtröcknung). Dies gilt ins- besondere dann, wenn die Glasübergangstemperatur der Polymer- matrix der erfindungsgemäß zugänglichen Kompositpartikel ≥ 50 °C, 30 vorzugsweise ≥ 60 °C, besonders bevorzugt ≥ 70 °C, ganz besonders bevorzugt ≥ 80 °C und insbesondere bevorzugt ≥ 90 °C bzw. ≥ 100 °C beträgt. Die Kompositpartikelpulver eignen sich u.a. als Additive für Kunststoffe, Komponenten für Tonerformulierungen oder Zusatz- stoffe in elektrophotographischen Anwendungen sowie als Komponen- 35 ten in Zement- und Mörtelformulierungen.

Beispiele

Für die folgenden Beispiele wurde als feinteiliger anorganischer 40 Feststoff Siliziumdioxid, verwendet. Exemplarisch wurde das kom- merziell verfügbare Siliziumdioxidsol Nyacol® 2040 (20 nm) der Firma Akzo-Nobel eingesetzt. Der Siliziumdioxid-Gehalt der wäss- rigen Feststoffteilchendispersion betrug 40 Gew.-% und der pH- Wert betrug 10. Der in runden Klammern angegebene Wert entspricht 45 dem Durchmesser der anorganischen Feststoffteilchen nach Herstellerangaben.

Die in den Beispielen verwendete Feststoffdispersion erfüllte alle an sie gestellte Forderungen, nämlich, dass sie bei einer Anfangsfeststoffkonzentration von ≥ 1 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Dispersion des Feststoffes, noch eine Stunde nach ihrer 5 Herstellung ohne Rühren oder Schütteln mehr als 90 Gew.-% des ursprünglich dispergierten Feststoffes in dispergierter Form enthielt, die dispergierten Feststoffteilchen einen Durchmesser ≤ 100 nm aufwiesen und darüber hinaus die dispergierten anorganischen Feststoffteilchen in einer wässrigen Standardkaliumchlorid-10 Lösung bei einem pH-Wert, der dem pH-Wert des wässrigen Dispergiermediums vor Beginn der Zugabe der Dispergiermittel entsprach, eine von Null verschiedene elektrophoretische Mobilität zeigten.

15 1. Beispiel

In einem 2 l-Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem mechanischen Rührer sowie einer Dosievorrichtung, wurden bei 20 bis 25 °C (Raumtemperatur) und 1 20 bar (absolut) unter Stickstoffatmosphäre und Rühren (200 Umdrehungen pro Minute) 416,6 g Nyacol® 2040 und daran anschließend ein Gemisch aus 2,5 g Methacrylsäure und 12 g einer 10 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxid innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Danach fügte man der gerührten Reaktionsmischung während 25 15 Minuten 10,4 g einer 20 gew.-%igen wässrigen Lösung des nicht-ionischen Tensids Lutensol® AT18 (Marke der BASF AG, C₁₆C₁₈-Fettalkoholethoxilat mit 18 Ethylenoxid-Einheiten) zu. Daran anschließend wurde dem Reaktionsgemisch während 60 Minuten 0,83 g N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid (CTAB), gelöst in 200 g 30 entionisiertem Wasser, zudosiert. Danach heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von 76 °C auf.

Parallel stellte man als Zulauf 1 eine Monomerenmischung, bestehend aus 123,5 g Methylmethacrylat (MMA), 126 g n-Butylacrylat 35 (n-BA) und 0,5 g Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) sowie als Zulauf 2 eine Initiatorlösung, bestehend aus 3,8 g Natriumperoxodisulfat, 11,5 g einer 10 gew.-%igen Lösung von Natriumhydroxid und 100 g entionisiertem Wasser, her.

40 Anschließend wurden der bei Reaktionstemperatur gerührten Reaktionsmischung während 5 Minuten über zwei separate Zulaufleitungen 21,1 g von Zulauf 1 und 57,1 g von Zulauf 2 zugegeben. Danach rührte man die Reaktionsmischung eine Stunde bei Reaktionstemperatur. Anschließend fügte man dem Reaktionsgemisch 0,92 g einer 45 45 gew.-%igen wässrigen Lösung von Dowfax® 2A1 zu und erhöhte die Reaktionstemperatur auf 80 °C. Innerhalb von 2 Stunden wurden nun zeitgleich beginnend die Reste von Zulauf 1 und Zulauf 2 dem

Reaktionsgemisch kontinuierlich zudosiert. Danach rührte man die Reaktionsmischung eine weitere Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte sie anschließend auf Raumtemperatur ab.

5 Die so erhaltene durchscheinende wässrige Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 40,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikeldispersion, auf.

Der Feststoffgehalt wurde generell bestimmt, indem ca. 1 g der 10 Kompositpartikeldispersion in einem offenen Aluminiumtiegel mit einem Innendurchmesser von ca. 3 cm in einem Trockenschrank bei 150 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Zur Bestimmung des Feststoffgehalts wurden jeweils zwei separate Messungen durchgeführt und der entsprechende Mittelwert gebildet.

15

Der d_{50} -Teilchendurchmesser wurden mit einer Analytischen Ultrazentrifuge zu 65 nm bestimmt (vgl. hierzu S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 20 1992, Chapter 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, Seiten 147 bis 175). Mittels der Analytischen Zentrifuge konnte auch nachgewiesen werden, dass die erhaltenen Kompositpartikel eine homogene Dichte 25 von 1,33 g/cm³ aufwiesen. Freie Siliziumdioxidteilchen ließen sich nicht nachweisen.

Die Vorzeichenbestimmung der elektrophoretischen Mobilität erfolgte beim verwendeten feinteiligen anorganischen Feststoff 30 mittels des Zetasizer 3000 der Fa. Malvern Instruments Ltd., Großbritannien. Hierzu verdünnte man die feinteilige anorganische Feststoffdispersion mit pH-neutraler 10 mM Kaliumchlorid-Lösung (Standardkaliumchlorid-Lösung) soweit, dass deren Feststoffteilchenkonzentration 60 mg pro Liter lag. Mittels verdünnter Natronlauge stellte man den pH-Wert von 10 ein. Die elektrophoretische 35 Mobilität der Siliziumdioxidteilchen in Nyacol® 2040 wies dabei ein negatives Vorzeichen auf.

2. Beispiel

40

In einem 500 ml-Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem mechanischen Rührer sowie einer Dosiervorrichtung, wurden bei Raumtemperatur und 1 bar (absolut) unter Stickstoffatmosphäre und Rühren (300 Umdrehungen pro Minute) 45 100 g Nyacol® 2040 und daran anschließend 2,5 g einer 20 gew.-%igen wässrigen Lösung von Lutensol® AT18 zugegeben. Nach 5 Minuten fügte man der gerührten Reaktionsmischung während 30 Mi-

nuten 0,2 g CTAB, gelöst in 30 g entionisiertem Wasser, zu. Daran anschließend wurde dem Reaktionsgemisch eine wässrige Lösung, bestehend aus 1,88 g einer 45 gew.-%igen wässrigen Lösung von Dowfax® 2A1 und 11,7 g entionisiertem Wasser, zugegeben.

5

Parallel stellte man als Zulauf 1 eine Monomerenmischung, bestehend aus 29,95 g MMA, 29,95 g n-BA und 0,10 g MEMO sowie als Zulauf 2 eine Initiatorlösung, bestehend aus 0,9 g Natriumperoxodisulfat, 2 g einer 1-molaren wässrigen Lösung von Natriumhydroxid und 45 g entionisiertem Wasser, her.

10 Anschließend wurden der bei Raumtemperatur gerührten Reaktionsmischung während 5 Minuten über zwei separate Zulaufleitungen 5 g von Zulauf 1 und 25 g von Zulauf 2 zugegeben. Danach erhitzte man die Reaktionsmischung auf 76 °C und rührte sie eine Stunde bei dieser Temperatur. Dem Reaktionsgemisch wurden nun innerhalb von 2 Stunden zeitgleich beginnend die Reste von Zulauf 1 und Zulauf 2 kontinuierlich zudosiert. Danach rührte man die Reaktionsmischung eine weitere Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte sie anschließend auf Raumtemperatur ab.

15 Die so erhaltene durchscheinende wässrige Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 39,8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikeldispersion, auf.

20

25 Der mittels einer Analytischen Ultrazentrifuge erhaltene d_{50} -Teilchendurchmesser betrug 100 nm. Freie Siliziumdioxidteilchen ließen sich nicht nachweisen.

30 1. Vergleichsbeispiel

Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass kein Dowfax® 2A1 eingesetzt wurden.

35 Infolge von Koagulation während der Polymerisationsreaktion konnte keine stabile wässrige Kompositpartikeldispersion erhalten werden.

2. Vergleichsbeispiel

40

Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass keine Vorpolymerisation erfolgte und man die Gesamtmenge an Zulauf 1 und Zulauf 2 der Reaktionsmischung während 2 Stunden zudosierte.

45 Die gebildete milchig trübe Partikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 39,8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Partikeldispersion, auf. Die erhaltene Partikeldisper-

30

sion war jedoch nicht stabil und gelierte innerhalb von 12 Stunden.

3. Beispiel

5

In einem 500 ml-Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem mechanischen Rührer sowie einer Dosiervorrichtung, wurden bei Raumtemperatur und 1 bar (absolut) unter Stickstoffatmosphäre und Röhren (300 Umdrehungen pro Minute) 100 g Nyacol® 2040 und daran anschließend 2,5 g einer 20 gew.-%igen wässrigen Lösung von Lutensol® AT18 zugegeben. Nach 5 Minuten fügte man der gerührten Reaktionsmischung zuerst eine wässrige Lösung, bestehend aus 0,6 g Methacrylsäure, 7 g einer 1-molaren wässrigen Lösung von Natriumhydroxid und 5 g entionisiertem Wasser und daran anschließend während 30 Minuten, 0,2 g CTAB, gelöst in 30 g entionisiertem Wasser, zu.

Parallel stellte man als Zulauf 1 eine Monomerenmischung, bestehend aus 30 g MMA und 30 g n-BA sowie als Zulauf 2 eine Initiatorlösung, bestehend aus 0,9 g Natriumperoxodisulfat, 2 g einer 1-molaren Lösung von Natriumhydroxid und 45 g entionisiertem Wasser, her.

Anschließend wurden der bei Raumtemperatur gerührten Reaktionsmischung während 5 Minuten über zwei separate Zulaufleitungen 5 g von Zulauf 1 und 25 g von Zulauf 2 zugegeben. Danach erhitzte man die Reaktionsmischung auf 76 °C und rührte sie eine Stunde bei dieser Temperatur. Dem Reaktionsgemisch wurden nun innerhalb von 2 Stunden zeitgleich beginnend die Reste von Zulauf 1 und Zulauf 2 kontinuierlich zudosiert. Danach rührte man die Reaktionsmischung eine weitere Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte sie anschließend auf Raumtemperatur ab.

Die so erhaltene durchscheinende wässrige Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 39,7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikeldispersion, auf.

Der mittels einer Analytischen Ultrazentrifuge erhaltene d_{50} -Teilchendurchmesser betrug 77 nm. Freie Siliziumdioxidteilchen ließen sich nicht nachweisen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion von aus 5 Polymerisat und feinteiligem anorganischem Feststoff aufgebauten Partikeln (Kompositpartikel), bei dem wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer in wässrigem Medium dispers verteilt und mittels wenigstens eines radikalischen 10 Polymerisationsinitiators im Beisein wenigstens eines dispers verteilten, feinteiligen anorganischen Feststoffes und wenigstens eines anionischen, kationischen und nichtionischen Dispergiermittels nach der Methode der radikalisch wässrigen Emulsionspolymerisation polymerisiert wird, wobei
- 15 a) eine stabile wässrige Dispersion des wenigstens einen anorganischen Feststoffs eingesetzt wird, welche dadurch charakterisiert ist, dass sie bei einer Anfangsfeststoffkonzentration von ≥ 1 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Dispersion des wenigstens einen anorganischen Feststoffs, noch eine Stunde nach ihrer Herstellung mehr als 90 Gew.-% des ursprünglich dispergierten Feststoffes in dispergierter Form enthält und deren dispergierte Feststoffteilchen einen Durchmesser ≤ 100 nm aufweisen,
- 20 b) die dispergierten Feststoffteilchen des wenigstens einen anorganischen Feststoffs in einer wässrigen Standardkaliumchlorid-Lösung bei einem pH-Wert, der dem pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums vor Beginn der Zugabe der Dispergiermittel entspricht, eine von Null verschiedene 25 elekrophoretische Mobilität zeigen,
- c) die wässrige Feststoffteilchendispersion vor Beginn der Zugabe des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren mit wenigstens einem anionischen, kationischen 30 und nichtionischen Dispergiermittel versetzt wird,
- 35 d) danach 0,01 bis 30 Gew.-% der Gesamtmenge des wenigstens einen Monomeren der wässrigen Feststoffteilchendispersion zugesetzt und bis zu einem Umsatz von wenigstens 90 % 40 polymerisiert wird

und

- 45 e) daran anschließend die Restmenge des wenigstens einen Monomeren unter Polymerisationsbedingungen nach Maßgabe des Verbrauchs zugegeben wird.

32

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass, bezogen auf 100 Gew.-Teile des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren, 1 bis 1000 Gew.-Teile des wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoffs eingesetzt werden und, dass dann, wenn die dispergierten Feststoffteilchen

5 a) eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen aufweisen, 0,01 bis 10 Gew.-Teile wenigstens eines kationischen Dispergiermittels, 0,01 bis 100 Gew.-Teile wenigstens eines nichtionischen Dispergiermittels und wenigstens ein anionisches Dispergiermittel eingesetzt werden, wobei dessen Menge so bemessen wird, dass das äquivalente Verhältnis von anionischem zu kationischem Dispergiermittel größer 1 ist, oder

10 b) eine elektrophoretische Mobilität mit positivem Vorzeichen aufweisen, 0,01 bis 10 Gew.-Teile wenigstens eines anionischen Dispergiermittels, 0,01 bis 100 Gew.-Teile wenigstens eines nichtionischen Dispergiermittels und wenigstens ein kationisches Dispergiermittel eingesetzt werden, wobei dessen Menge so bemessen wird, dass das äquivalente Verhältnis von kationischem zu anionischem Dispergiermittel größer 1 ist.

15 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass

20 a) im Falle des Vorliegens von dispergierten Feststoffteilchen mit einer elektrophoretischen Mobilität mit negativem Vorzeichen, eine Teil- oder die Gesamtmenge des wenigstens einen anionischen Dispergiermittels durch die äquivalente Menge wenigstens eines Monomeren A ersetzt ist, welches wenigstens eine Säuregruppe und/oder deren entsprechendes Anion enthält, und

25 b) im Falle des Vorliegens von dispergierten Feststoffteilchen mit einer elektrophoretischen Mobilität mit positivem Vorzeichen, eine Teil- oder die Gesamtmenge des wenigstens einen kationischen Dispergiermittels durch die äquivalente Menge wenigstens eines Monomeren B ersetzt ist, welches wenigstens eine Amino-, Amido-, Ureido- oder N-heterocyclische Gruppe und/oder deren am Stickstoff protonierten oder alkylierten Ammoniumderivate enthält.

30

35

40

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine nichtionische Dispergiermittel vor dem wenigstens einen kationischen und anionischen Dispergiermittel zugegeben wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine anorganische Feststoff ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Hydroxyaluminiumoxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumorthophosphat, Magnesiumorthophosphat, Eisen-(II)-oxid, Eisen-(III)-oxid, Eisen-(II/III)-oxid, Zinn-(IV)-oxid, Cer-(IV)-oxid, Yttrium-(III)-oxid, Titan-dioxid, Hydroxylapatit, Zinkoxid und Zinksulfid.
- 10 15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine anorganische Feststoff ein Siliziumdioxid-Sol ist, welches eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen aufweist.
- 20 7. Wässrige Dispersion von Kompositpartikeln, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Verwendung einer wässrigen Dispersion von Kompositpartikeln gemäß Anspruch 7, als Bindemittel, zur Herstellung einer Schutzschicht, als Klebstoff, zur Modifizierung von Zement- und Mörtelformulierungen oder in der medizinischen Diagnostik.
- 25 30 9. Kompositpartikelpulver, erhältlich durch Trocknung einer wässrigen Dispersion von Kompositpartikeln gemäß Anspruch 7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F292/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01 18081 A (BASF AG ;XUE ZHIJIAN (DE); WIESE HARM (DE)) 15 March 2001 (2001-03-15) the whole document ---	1-9
A	WO 01 29106 A (BASF AG ;XUE ZHIJIAN (DE); WIESE HARM (DE)) 26 April 2001 (2001-04-26) the whole document --- -/-	1-9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance. The claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 August 2002

Date of mailing of the international search report

04/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rouault, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06545

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MASCIA L: "Developments in Organic-Inorganic Polymeric Hybrids: Ceramers" TRENDS IN POLYMER SCIENCE, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL, vol. 3, no. 2, February 1995 (1995-02), pages 61-66, XP004207679 ISSN: 0966-4793 the whole document -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/06545

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0118081	A	15-03-2001	DE	19942777 A1	15-03-2001
			DE	19961964 A1	28-06-2001
			AU	7415500 A	10-04-2001
			BR	0013698 A	07-05-2002
			WO	0118081 A1	15-03-2001
			EP	1216262 A1	26-06-2002
WO 0129106	A	26-04-2001	DE	19950464 A1	26-04-2001
			DE	10000281 A1	12-07-2001
			AU	7917400 A	30-04-2001
			BR	0014888 A	11-06-2002
			WO	0129106 A1	26-04-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06545

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F292/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 01 18081 A (BASF AG ;XUE ZHIJIAN (DE); WIESE HARM (DE)) 15. März 2001 (2001-03-15) das ganze Dokument ---	1-9
A	WO 01 29106 A (BASF AG ;XUE ZHIJIAN (DE); WIESE HARM (DE)) 26. April 2001 (2001-04-26) das ganze Dokument --- -/-	1-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *&* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 26. August 2002	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 04/09/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Rouault, Y

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02/06545

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	MASCIA L: "Developments in Organic-Inorganic Polymeric Hybrids: Ceramers" TRENDS IN POLYMER SCIENCE, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL, Bd. 3, Nr. 2, Februar 1995 (1995-02), Seiten 61-66, XP004207679 ISSN: 0966-4793 das ganze Dokument -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06545

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0118081	A	15-03-2001	DE	19942777 A1		15-03-2001
			DE	19961964 A1		28-06-2001
			AU	7415500 A		10-04-2001
			BR	0013698 A		07-05-2002
			WO	0118081 A1		15-03-2001
			EP	1216262 A1		26-06-2002
WO 0129106	A	26-04-2001	DE	19950464 A1		26-04-2001
			DE	10000281 A1		12-07-2001
			AU	7917400 A		30-04-2001
			BR	0014888 A		11-06-2002
			WO	0129106 A1		26-04-2001

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Best Available Copy